

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018150

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-434723
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 February 2005 (03.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP 2004/018150

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.12.2004

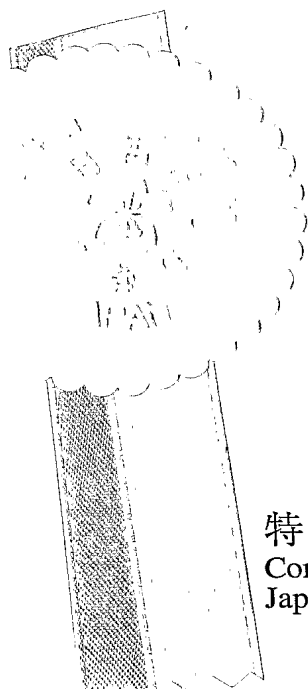
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 4 7 2 3
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 4 7 2 3]

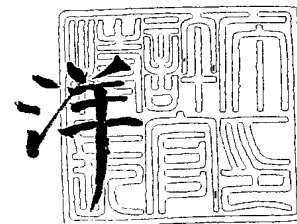
出 願 人 新 日 鐵 化 学 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 2 3 9

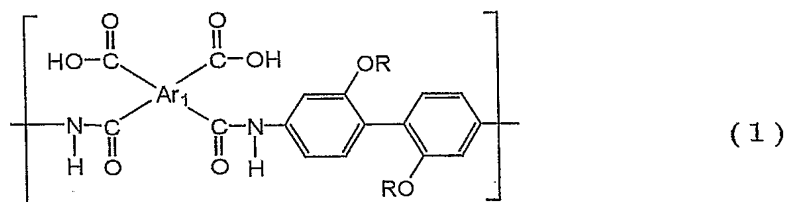
【書類名】 特許願
【整理番号】 SAP435
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08G 73/10
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所
 内
 【氏名】 王 宏遠
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所
 内
 【氏名】 力石 典子
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県木更津市築地 1 番地 新日鐵化学株式会社電子材料研究所
 内
 【氏名】 川里 浩信
【特許出願人】
 【識別番号】 000006644
 【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100082739
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 成瀬 勝夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087343
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中村 智廣
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088203
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐野 英一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 011970
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9720598
 【包括委任状番号】 9712315

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアミド酸。

【化 1】

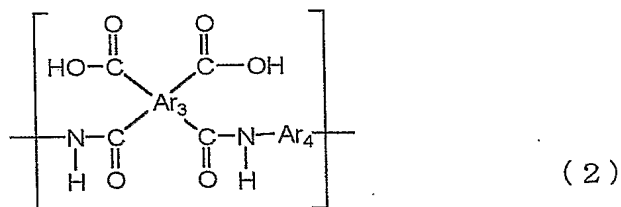


(式中Ar₁は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素である。)

【請求項 2】

一般式 (1) で表される構造単位と下記一般式 (2) で表される構造単位を有し、一般式 (1) で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式 (2) で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である請求項1に記載の芳香族ポリアミド酸。

【化 2】

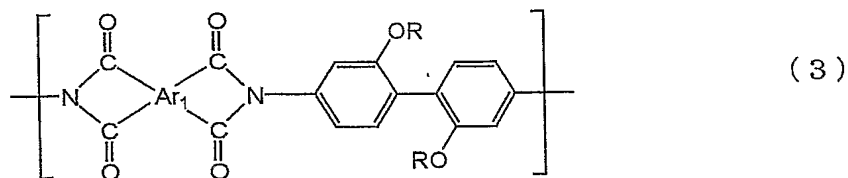


(式中、Ar₃は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Ar₄は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。)

【請求項 3】

下記一般式 (3) で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリイミド。

【化 3】

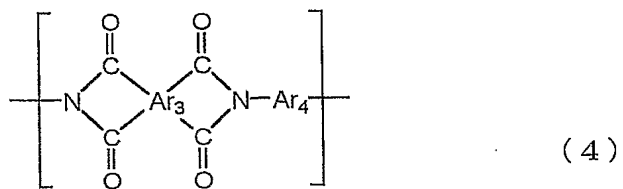


(式中Ar₁は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素である。)

【請求項 4】

一般式 (3) で表される構造単位と下記一般式 (4) で表される構造単位を有し、一般式 (3) で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式 (4) で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である請求項3に記載の芳香族ポリイミド。

【化4】



(式中Ar₃は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、Ar₄は芳香環を1個以上有する2価の有機基であり、nはモル存在率を示し0.9以下の数である。)

【請求項5】

請求項1又は2記載の芳香族ポリアミド酸をイミド化することを特徴とする請求項3又は4記載の芳香族ポリイミドの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族ポリアミド酸及びポリイミド

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規芳香族ポリアミド酸及びそれを脱水閉環してなる新規芳香族ポリイミドに関する。詳しくは、エトキシ基あるいはプロポキシ基などの置換基を有するジアミンに由来するモノマー単位を分子中に導入することによって得られる新規芳香族ポリアミド酸及びそれを脱水閉環してなる新規芳香族ポリイミドに関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリイミド樹脂は非常に優れた耐熱性・耐薬品性・電気特性・機械特性を有していることから、電気・電子機器の材料として、特に耐熱性を要する電気絶縁材料などの用途に広く利用されている。特に近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が進んでおり、それに伴う電子部品の小型化・軽量化に対応可能なポリイミド樹脂が強く望まれている。

【0003】

従来のポリイミドは、他の有機ポリマーに比べ耐熱性や電気絶縁性は優れているものの、吸湿率が著しく大きいということが知られている。そのため、フレキシブルプリント配線板を半田浴に浸漬する際に生じる膨れや、ポリイミドの吸湿後寸法変化による電子機器の接続不良などの問題の原因ともなっていた。

【0004】

【特許文献1】特開平2-225522号公報

【特許文献2】特開2001-11177号公報

【特許文献3】特開平5-271410号公報

【0005】

このような背景から近年、優れた低吸湿性・吸湿後寸法安定性を有するポリイミド樹脂への要求が高まっており、それに対する検討が種々行われている。例えば、特許文献1及び特許文献2では、フッ素系樹脂を導入することにより、疎水性を向上し低吸湿性を発現するポリイミドが提案されているが、製造コストがかさんだり、金属材料との接着性が悪いという欠点がある。そのほかの低吸湿化の取り組みの場合についても、特許文献3などに示されるように、高耐熱性・低熱膨張係数などのポリイミドの持つ良好な特性を保持したまま低吸湿性を実現するものではなかった。

なお、ポリイミドはジカルボン酸成分とジアミン成分とが交互に結合した構造を有するが、ジアミンとしてジアミノビフェニルやこれにメトキシが置換したジアミノビフェニル類を使用したポリイミドは特許文献2や3に例示されてはいるが、その具体例は示されておらず、これらがいかなる特性を有するか予測することはできない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

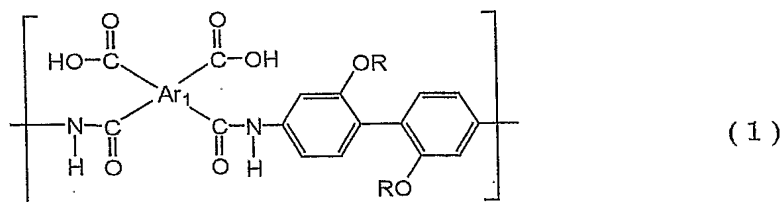
そこで本発明は、上記従来の問題点を解決し、優れた耐熱性、熱的寸法安定性を有し、かつ低吸湿性を実現した芳香族ポリイミド及びその前駆体である芳香族ポリアミド酸を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

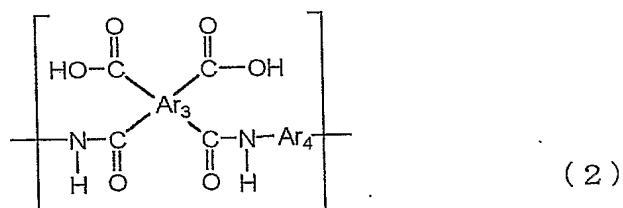
【0007】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリアミド酸である。また、本発明は、一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(2)で表される構造単位を有し、一般式(1)で表される構造単位の存在割合が10～90モル%の範囲であり、一般式(2)で表される構造単位の存在割合が0～90モル%の範囲である芳香族ポリアミド酸である。

【化1】



【化2】

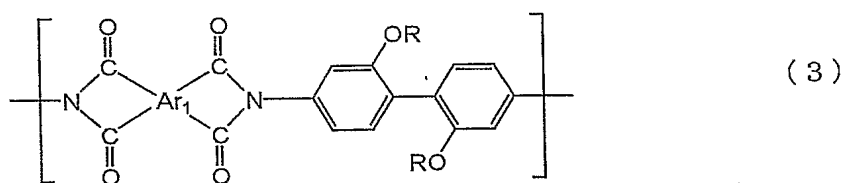


(式中、 Ar_1 及び Ar_3 は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、 R は炭素数2~6の炭化水素基であり、 Ar_4 は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。)

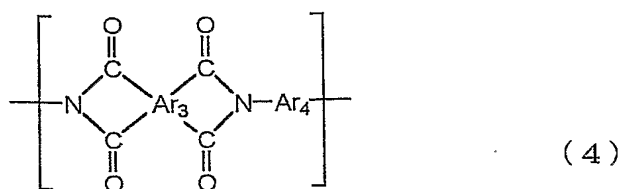
【0008】

更に、本発明は、下記一般式(3)で表される構造単位を有することを特徴とする芳香族ポリイミドである。また、本発明は、一般式(3)で表される構造単位と下記一般式(4)で表される構造単位を有し、一般式(3)で表される構造単位の存在割合が10~90モル%の範囲であり、一般式(4)で表される構造単位の存在割合が0~90モル%の範囲である芳香族ポリイミドである。

【化3】



【化4】



(式中、 Ar_1 及び Ar_3 は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、 R は炭素数2~6の炭化水素基であり、 Ar_4 は芳香環を1個以上有する2価の有機基である。)

【0009】

以下に、本発明について詳細に説明する。

【0010】

一般式(1)又は(1)と(2)で表される構造単位を有するポリアミド酸(以下、本ポリアミド酸ともいう)は、これを硬化してイミド化することにより一般式(3)又は(3)と(4)で表される構造単位を有するポリイミド(以下、本ポリイミドともいう)とすることができるので、本ポリイミドの前駆体ということができる。

【0011】

一般式(1)～(4)で表される構造単位において、式中、Ar₁及びAr₃は芳香環を1個以上有する4価の有機基であり、芳香族テトラカルボン酸又はその酸二無水物等から生じる芳香族テトラカルボン酸残基ということができる。したがって、使用する芳香族テトラカルボン酸を説明することによりAr₁等が理解される。通常、上記構造単位を有する本ポリイミド又は本ポリアミド酸を合成する場合、芳香族テトラカルボン酸二無水物が使用されることが多いので、好ましいAr₁及びAr₃を、芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて以下に説明する。

【0012】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されるものではなく公知のものをを使用することができる。具体例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'',3,3''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3'',4''-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが挙げられる。また、これらは単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0013】

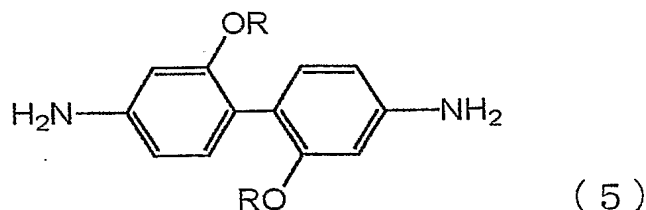
これらの中でも、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物(NTCDA)及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)から選ばれるものが好ましい。テトラカルボン酸二無水物の選定にあたっては、具体的には重合加熱して得られるポリイミドの熱膨張係数と熱分解温度、ガラス転移温度などを測定して

好適なものを選択することが好ましい。

【0014】

一般式(1)又は(3)で表される構造単位を有する本ポリアミド酸又は本ポリイミドの合成に用いられるジアミンは、下記一般式(5)で表される芳香族ジアミン(以下、本芳香族ジアミンともいう)である。

【化5】



【0015】

ここで、Rは一般式(1)又は(3)のRと同様な意味を有し、炭素数2~6の炭化水素基であるが、好ましくは2~4のアルキル基である。より好ましくはエチル基及びn-プロピル基である。

【0016】

本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、有利には芳香族テトラカルボン酸二無水物と本芳香族ジアミンを10モル%以上含むジアミンとを反応させて得ることができる。

【0017】

一般式(5)で表される本芳香族ジアミンは、次の工程を経て合成することができる。例えば、Rが炭素数3~6の炭化水素を有するものに関しては、対応するニトロフェノールをエーテル化してアルコキシニトロベンゼン又はアリルオキシニトロベンゼンを合成する工程(以下、工程-Iと略す)及び、対応するアルコキシニトロベンゼン又はアリルオキシニトロベンゼンを、ヒドラゾ体を経由してベンジジン転位させて目的とする芳香族ジアミンを得る工程(以下、工程-IIと略す)から得ることができる。

【0018】

工程-Iの反応は、T. Sala, M. V. Sargent J. Chem. Soc., Perkin I 2593頁~(1979)や、R. B. Bates, K. D. Janda J. Org. Chem., 47巻4374頁~(1982)等の文献で公知であり、15時間程度の反応時間で非常に収率良くアルコキシニトロベンゼン又はアリルオキシニトロベンゼンを得ることができる。Rがエチルのものに関しては、原料となるニトロフェネートルが市販されているためそれを用いることもでき、同様の方法でニトロフェノールから合成することも可能である。工程-IIの反応は、R. B. Carlin J. Am. Chem. Soc., 67巻 928頁~(1945)に記載されている公知の反応を利用することによって、セミジン、ジフェニリン型の異性体生成をみることなく、ベンジジン骨格を得ることができる。

【0019】

これらのベンジジン骨格を有する芳香族ジアミン成分は、カラムクロマトグラフィーにより分取後、メタノール：水混合溶媒による再結晶を行うことによって、更に純度をあげることができる。

【0020】

本発明においては、上記一般式(5)で表される本芳香族ジアミンと共に、それ以外の他のジアミンを90モル%以下使用することができる。そして、そのことによって、一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する共重合型の本ポリアミド酸又は本ポリイミドとすることができる。

本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のみ

からなるものであってもよく、これらと一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する構造単位を含むものであってもよい。場合によっては、上記以外の構造単位を含んでもよいが、20モル%以下、好ましくは10モル%以下にとどめることがよい。

同様に、Ar₁又はAr₃はそれぞれ同一であっても異なってもよく、Ar₁中又はAr₃中に芳香環を1個以上有する4価の有機基を複数種含んでいてもよい。

【0021】

本ポリアミド酸又は本ポリイミドは、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のみからなるもの又はこれらと一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位からなるものが好ましい。

一般式(1)又は(3)で表される構造単位は、本ポリアミド酸又は本ポリイミド中に10~100モル%、好ましくは50~100モル%、より好ましくは70~100モル%、更に好ましくは90~100モル%含むことがよい。一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位を有する共重合型の本ポリアミド酸又は本ポリイミドの場合、一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位は、ポリアミド酸又はポリイミド中に1~90モル%、好ましくは1~50モル%、より好ましくは5~30モル%、更に好ましくは10~20モル%含むことがよい。なお、一般式(1)又は(3)で表される構造単位のモル存在率mと一般式(2)又は一般式(4)で表される構造単位のモル存在率nの比としては、 $m/(m+n)$ としては0.1以上、好ましくは0.5~1、より好ましくは0.8~1である。

【0022】

一般式(2)又は(4)で表される構造単位を与える芳香族ジアミンは、特に限定されるものではないが、例を挙げると、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメシチレン、4,4'-メチレンジ-o-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレン-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、3,3'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-t-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-δ-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-4-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1,1-ジメチル-5-アミノペンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,4-ビス(β-アミノ-t-ブチル)トルエン、2,4-ジアミノトルエン、m-キシレン-2,5-ジアミン、p-キシレン-2,5-ジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、ピペラジンなどが挙げられる。

【0023】

これらの中でも、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(DAPE)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)などが好ましく用いられる。また、これらのジアミンを用いる場合、その好ましい使用割合は、全ジアミンの0~20モル%の範囲である。

【0024】

本芳香族ポリアミド酸は、上記に示した芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボン酸二無水物成分とを実質的に等モル使用し、有機極性溶媒中で重合する公知の方法によって製造することができる。すなわち、窒素気流下N,N-ジメチルアセトアミドなどの有機極性溶媒に芳香族ジアミンを溶解させた後、芳香族テトラカルボン酸二無水物を加えて、室温

で三時間程度反応させることにより得られる。

【0025】

そして、本ポリイミドは、上記のようにして得られた本ポリアミド酸を加熱してイミド化して得られる。イミド化は、銅箔などの任意の基材上にアプリケーションタを用いて塗布し、150℃以下の温度で2～20分予備乾燥した後、溶剤除去、イミド化のために通常130～360℃程度の温度で2～30分程度熱処理することにより行われる。

【0026】

本ポリアミド酸及び本ポリイミドの重合度は、ポリアミド酸溶液の還元粘度として1～10であり、好ましくは3～7の範囲にあることがよい。還元粘度 (η_{sp}/C) は、N,N-ジメチルアセトアミド中30℃、濃度0.5g/dLでウベローデ型粘度計を用いて測定し、 $(t/t_0-1)/C$ により算出することができる。また、本発明のポリアミド酸の分子量はGPC法によって求めることができる。本ポリアミド酸の好ましい分子量範囲（ポリスチレン換算）は、数平均分子量で18,000～160,000、重量平均分子量で35,000～450,000の範囲である。なお、本ポリイミドの分子量も、その前駆体の分子量と同等の範囲にある。

【発明の効果】

【0027】

本発明のポリアミド酸は、脱水、閉環させて優れた耐熱性、熱的寸法安定性を有し、かつ低吸湿性のポリイミドとすることができる。すなわち、本発明のポリイミドは、350℃以上の耐熱性、3GPa以上の弾性率を示し、かつ、吸湿率が1.5%以下を示すものも得られる。特に、芳香族テトラカルボン酸二無水物としてPMDAを含むポリイミドでは、熱膨張係数が25ppm/℃以下、吸湿膨張係数が1ppm/%RH以下のものを得ることができることから、耐熱性、寸法安定性、弾性率に優れ、かつ低吸湿性を有するものである。本発明のポリイミドは、これらの特性を生かして、電気・電子分野を始めとする種々の分野に使用することができるが、特に、配線基板の絶縁材料用途として有用である。

【実施例】

【0028】

以下、実施例に基づいて、本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0029】

実施例等に用いた略号を下記に示す。

- ・PMDA：ピロメリット酸二無水物
- ・BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
- ・m-EOB：2,2'-ジエトキシベンジジン
- ・m-POB：2,2'-ジ-n-プロピルオキシベンジジン
- ・DMF：N,N-ジメチルホルムアミド
- ・DMAc：N,N-ジメチルアセトアミド

【0030】

また、実施例中の各種物性の測定方法と条件を以下に示す。

[ガラス転移温度 (T_g)、貯蔵弾性率E']

各実施例で得たポリイミドフィルム(10mm×22.6mm)をDMAにて20℃から500℃まで5℃/分で昇温させたときの動的粘弾性を測定し、ガラス転移温度 (tan δ 極大値) 及び23℃、100℃の貯蔵弾性率 (E') を求めた。

【0031】

[線膨張係数 (CTE) の測定]

3mm ×15mmのサイズのポリイミドフィルムを、熱機械分析 (TMA) 装置にて5.0gの荷重を加えながら一定の昇温速度で30℃から260℃の温度範囲で引張り試験を行った。温度に対するポリイミドフィルムの伸び量から線膨張係数を測定した。

【0032】

[熱分解温度 (Td5%) の測定]

10～20mgの重さのポリイミドフィルムを、熱重量分析 (TG) 装置にて一定の速度で30℃

から550℃まで昇温させたときの重量変化を測定し、5%重量減少温度(Td5%)を求めた。

【0033】

[吸湿率の測定]

4cm×20cmのポリイミドフィルム(各3枚)を、120℃で2時間乾燥した後、23℃/50%RHの恒温恒湿室で24時間以上静置し、その前後の重量変化から次式により求めた。

$$\text{吸湿率 (\%)} = [(\text{吸湿後重量} - \text{乾燥後重量}) / \text{乾燥後重量}] \times 100$$

【0034】

[吸湿膨張係数(CHE)の測定]

18cm×18cmのポリイミドフィルムに、12箇所の印をつける。このポリイミドフィルムを120℃で2時間乾燥した後、23℃/50%RHの恒温恒湿室で24時間以上静置し、二次元測長機により測定した吸湿前後の印間の寸法変化から求めた。

【0035】

まず、本発明に係るポリイミドの製造に供するジアミン成分の合成例を説明する。

合成例1: 2,2'-ジエトキシベンジジン(m-EOB)の合成

ステップー1 アゾ化合物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、3-ニトロフェネトール66g、エチルアルコール394ml、30重量%苛性ソーダ水溶液197ml、亜鉛粉末77gを順次加え、沸点温度で3時間反応を行った。エチルアルコールをほぼ留去させた後、亜鉛粉末を除去した。トルエンで抽出後、溶媒を留去して褐色固体50gを回収した。

ステップー2 ヒドラゾ化合物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップー1で得られた反応物45g、エチルアルコール358ml、酢酸36mlを加え沸点温度に加熱した後、亜鉛粉末52gを加えた。系内の橙色が直ちに退色したのを確認した後、反応内容物を70℃の0.1重量%亜硫酸ソーダ水溶液に注ぎ入れた。濾過により亜鉛粉末を除去し、濾液を2時間放置後、析出した白色沈殿を濾過回収、減圧乾燥して白色～淡黄色固体45gを得た。

ステップー3 転位反応物の合成

攪拌子入り三つ口フラスコに、ステップー2で得られた反応物43g、ジエチルエーテル420mlを加え0℃に冷却した後、37%濃塩酸：蒸留水(容積比50:50)からなる冷塩酸105mlを滴下して加えた。氷浴中で2時間反応させた後、20重量%苛性ソーダ水溶液110mlをゆっくりと滴下し、pH11以上のアルカリ性にして反応を止めた。トルエンで抽出、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、更にメタノール：水混合溶媒で再結晶化を行って、淡褐色針状結晶16gを得た。このようにして最終的に得られた生成物の収率は3段階32%であり、この生成物の融点は115～117℃であった。

【0036】

NMR測定結果(溶媒 CDCl_3)

6.3～7.0 ppm	芳香環水素
3.9 ppm	OCH_2CH_3 基中のメチレン基水素
3.6 ppm	NH_2 基中の水素
1.3 ppm	OCH_2CH_3 基中のメチル基水素

以上の結果から、生成物が目的の2,2'-ジエトキシベンジジン(m-EOB)であることが確認された。

【0037】

合成例2: 2,2'-ジ-n-プロピルオキシベンジジン(m-POB)の合成

ステップー1 3-n-プロピルオキシニトロベンゼンの合成

窒素雰囲気下、攪拌子入り三つ口フラスコに、3-ニトロフェノール44gを加えてDMF317mlに溶解した。炭酸カリウム53g、1-ヨードプロパン37mlを順次加え、室温で13時間反応を行った。飽和塩化アンモニウム水溶液200mlを加えて反応を止め、ヘキサン：酢酸エチル3:1の混合溶媒300mlで抽出し、溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行って、薄黄色液状物質57gを得た。

ステップー2 アゾ化合物の合成

攪拌子入り三口フラスコに、3-ニトロ-*n*-プロポキシベンゼン57g、エチルアルコール312ml、30重量%苛性ソーダ水溶液156ml、亜鉛粉末61gを順次加え、沸点温度で3時間反応を行った。エチルアルコールをほぼ留去させた後、亜鉛粉末を除去した。トルエンで抽出後、溶媒を留去して褐色固体45gを回収した。

ステップー 3 ヒドラゾ化合物の合成

攪拌子入り三口フラスコに、ステップー1で得られた反応物45g、エチルアルコール142ml、酢酸14mlを加え沸点温度に加熱した後、亜鉛粉末20gを加えた。系内の橙色が直ちに退色したのを確認した後、反応内容物を70℃の0.1重量%亜硫酸ソーダ水溶液に注ぎ入れた。濾過して亜鉛粉末を除去し、エチルアルコールをほぼ留去させた後、トルエンで抽出した。溶媒を留去することにより淡黄色～褐色固体45gを回収した。

ステップー 4 転位反応物の合成

攪拌子入り三口フラスコに、ステップー 2 で得られた反応物45g、ジエチルエーテル625mlを加え0℃に冷却した後、37%濃塩酸：蒸留水（容積比50：50）からなる冷塩酸156mlを滴下して加えた。氷浴中で2時間反応させると、次第に固形物の析出が認められた。20重量%苛性ソーダ水溶液130mlをゆっくりと滴下し、pH11以上のアルカリ性にして反応を止めた。トルエンで抽出、溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーによる精製を行い、更にメタノール：水混合溶媒で再結晶化を行って、淡褐色針状結晶9.4gを得た。このようにして最終的に得られた生成物の収率は4段階20%であり、この生成物の融点は122～125℃であった。

【0038】

NMR結果（溶媒 CDCl_3 ）

6.3～7.0 ppm	芳香環水素
3.8 ppm	— $\text{OCH}_2\text{C H}_2\text{CH}_3$ 中のOに隣接する CH_2 中の水素
3.6 ppm	— NH_2 中の水素
1.6 ppm	— $\text{OCH}_2\text{C H}_2\text{CH}_3$ 中の真中の CH_2 中の水素
0.9 ppm	— $\text{OCH}_2\text{C H}_2\text{CH}_3$ 中の末端の CH_3 中の水素

以上の結果から、生成物が目的の2,2'-ジ-*n*-プロポキシベンジジン(m-POB)であることが確認された。

【0039】

実施例 1 ポリアミド酸の合成

ポリアミド酸A～Fを合成するため、窒素気流下で、表1に示したジアミンを100mlのセパラブルフラスコの中で攪拌しながら溶剤DMAc43gに溶解させた。次いで、表1に示したテトラカルボン酸二無水物を加えた。その後、溶液を室温で3時間攪拌を続けて重合反応を行い、ポリイミド前駆体となるポリアミド酸A～Fの黄～茶褐色の粘稠な溶液を得た。それぞれのポリアミド酸溶液の還元粘度（ η_{sp}/C ）は3～6の範囲内であり、その値を表1に示した。

【0040】

【表1】

原料配合量(g)	A	B	C	D	E	F
m-EOB	3.62	3.54	3.25	—	—	—
m-POB	—	—	—	3.78	3.70	3.41
PMDA	2.90	2.27	—	2.74	2.15	—
BPDA	—	0.71	3.27	—	0.68	3.11
還元粘度(dI/g)	4.5	4.1	3.4	5.8	5.2	4.6

【0041】

A～Fのポリイミド前駆体溶液を、それぞれ銅箔上にアプリータを用いて乾燥後の膜厚が約 $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で2.4分間乾燥した後、更に 130°C 、 160°C 、 200°C 、 230°C 、 280°C 、 320°C 、 360°C で各2～12分段階的な熱処理を行い、銅箔上にポリイミド層を形成した。

【0042】

それぞれのポリイミドフィルムについて、IRにより構造解析を行った結果を、図1～6に示す。塩化第二鉄水溶液を用いて銅箔をエッチング除去してA～Fのポリイミドフィルムを作成し、ガラス転移温度(T_g)、貯蔵弾性率(E')、熱膨張係数(CTE)、5%重量減少温度($T_d 5\%$)、吸湿率及び吸湿膨張係数(CHE)を求めた。なお、A～Fのポリイミドフィルムは、A～Fのポリアミド酸から得られたことを意味する。

【0043】

各測定結果を、表2に示す。

【表2】

評価項目		A	B	C	D	E	F
T_g ($^{\circ}\text{C}$)		378	378	270	378	365	276
弾性率 [23°C] (GPa)		9.51	6.80	5.40	4.90	4.49	3.80
弾性率 [100°C] (GPa)		8.08	5.36	4.48	3.91	3.95	2.82
CTE (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)		-7.7	14	58	-11	24	66
$T_d 5\%$ ($^{\circ}\text{C}$)		431	434	443	426	439	421
吸湿率 (wt%)		1.31	1.27	0.88	0.64	0.83	0.76
CHE(ppm/%RH)	TD	0.3	—	9.4	-2.2	-1.0	-7.9
	MD	0.3	—	8.8	-0.5	0	-7.2

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】ポリイミドフィルムAのIRスペクトル

【図2】ポリイミドフィルムBのIRスペクトル

【図3】ポリイミドフィルムCのIRスペクトル

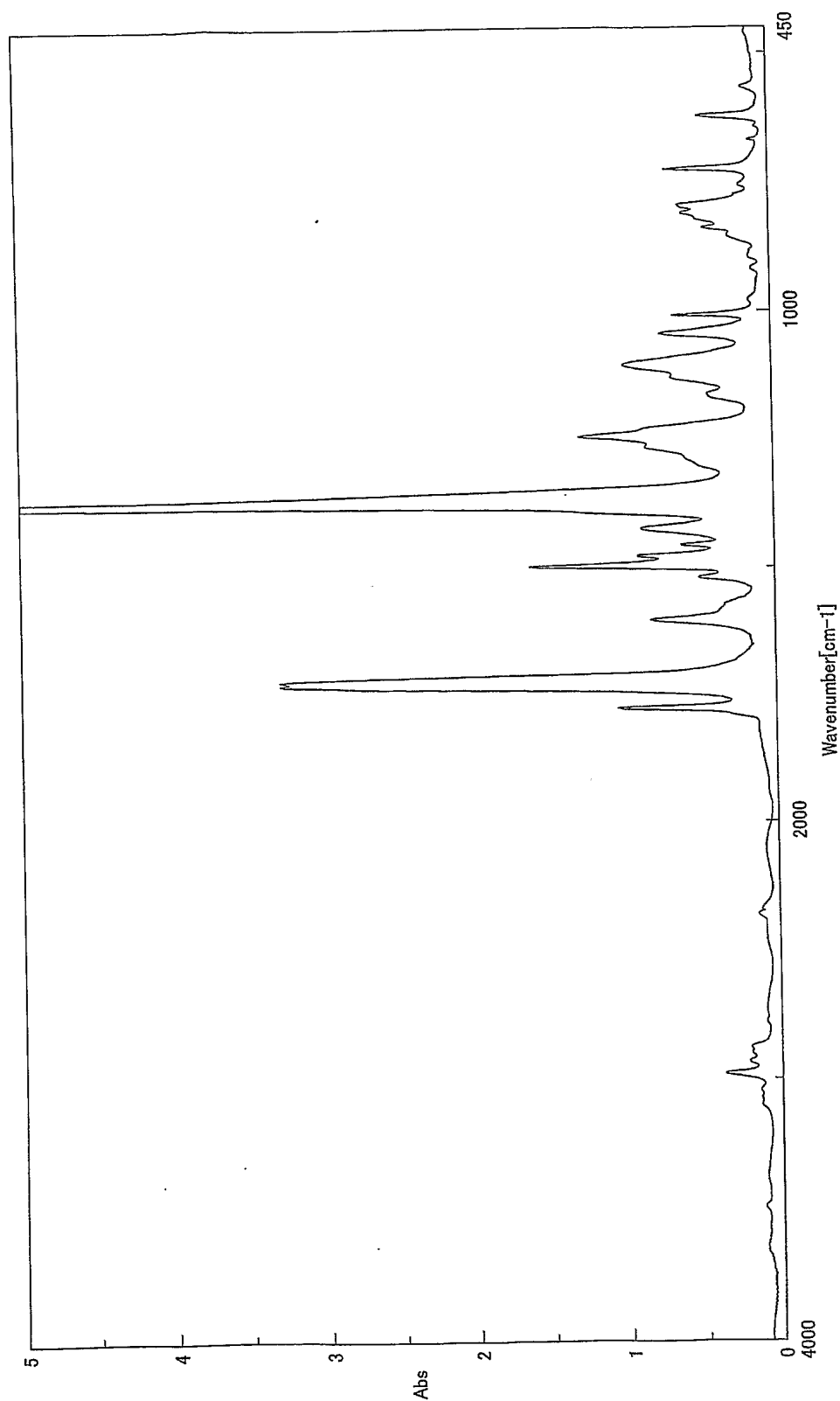
【図4】ポリイミドフィルムDのIRスペクトル

【図5】ポリイミドフィルムEのIRスペクトル

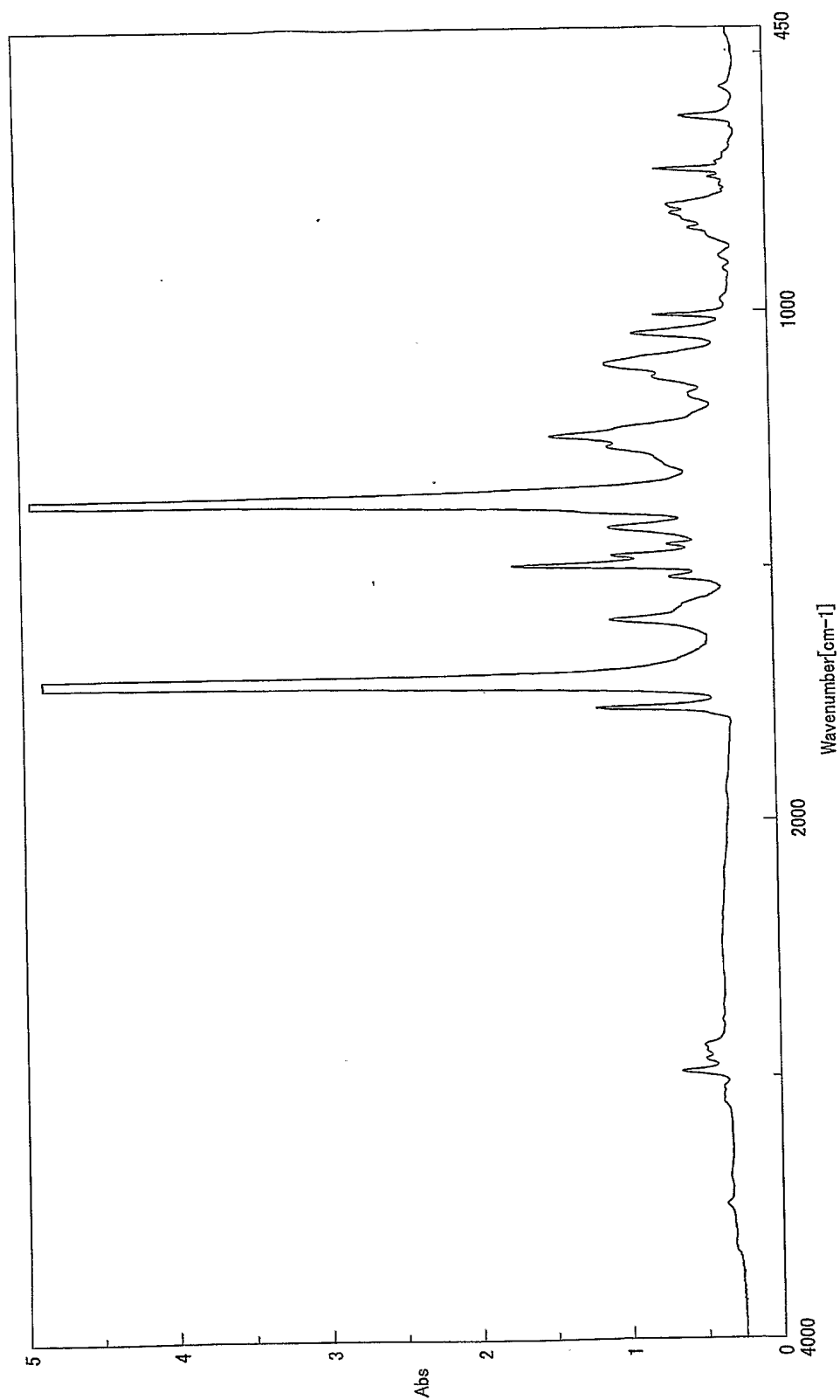
【図6】ポリイミドフィルムFのIRスペクトル

【書類名】 図面

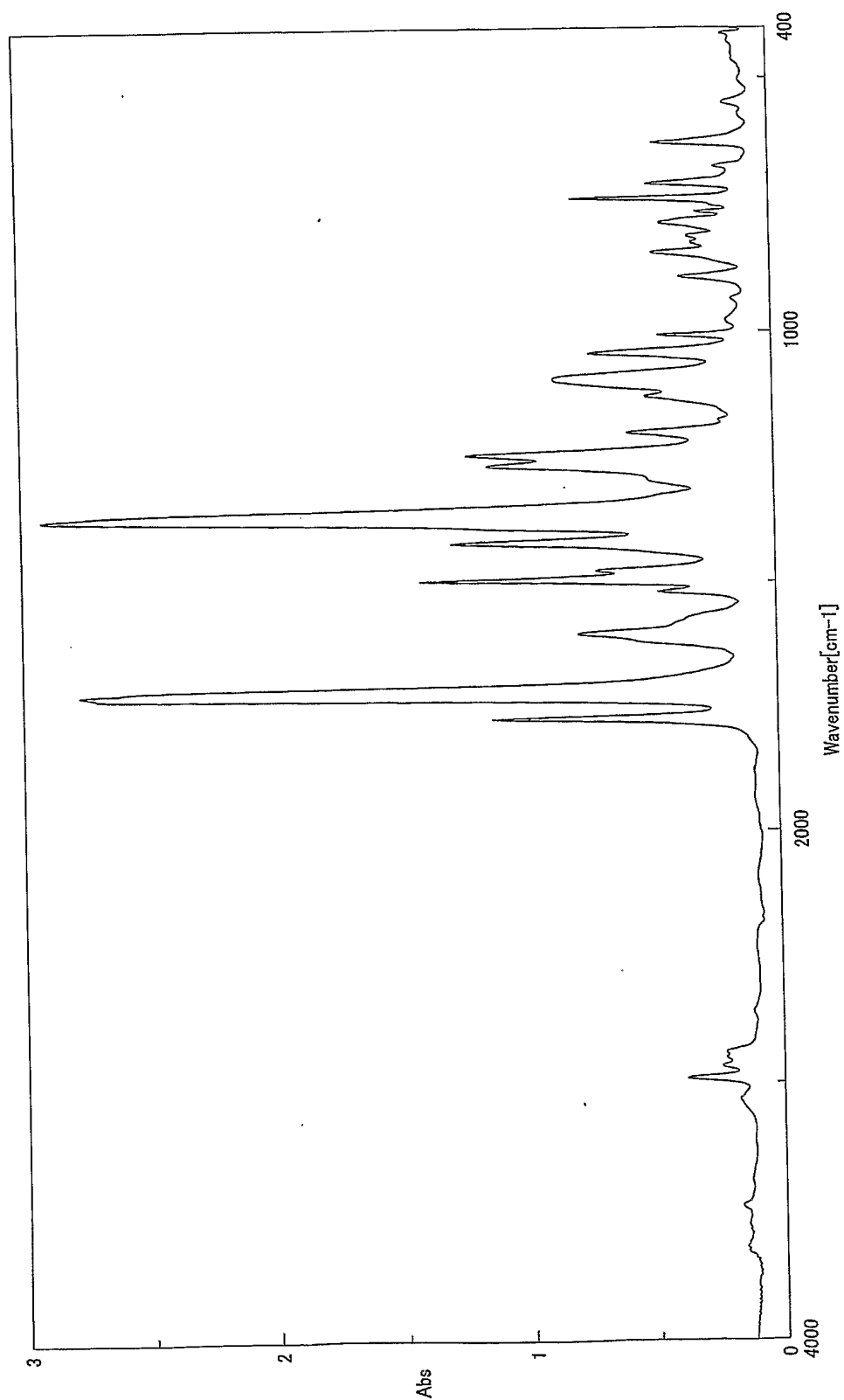
【図 1】



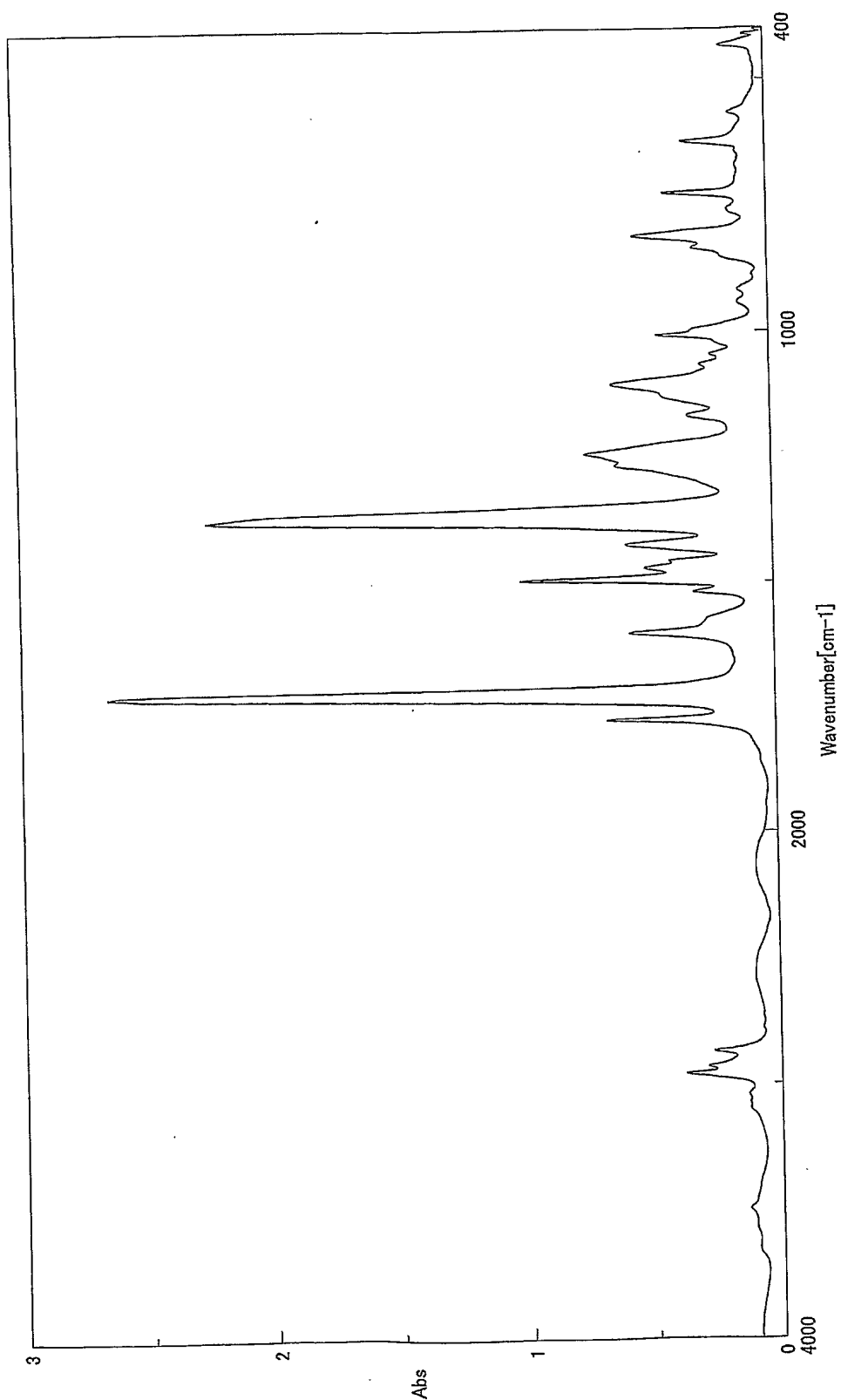
【図 2】



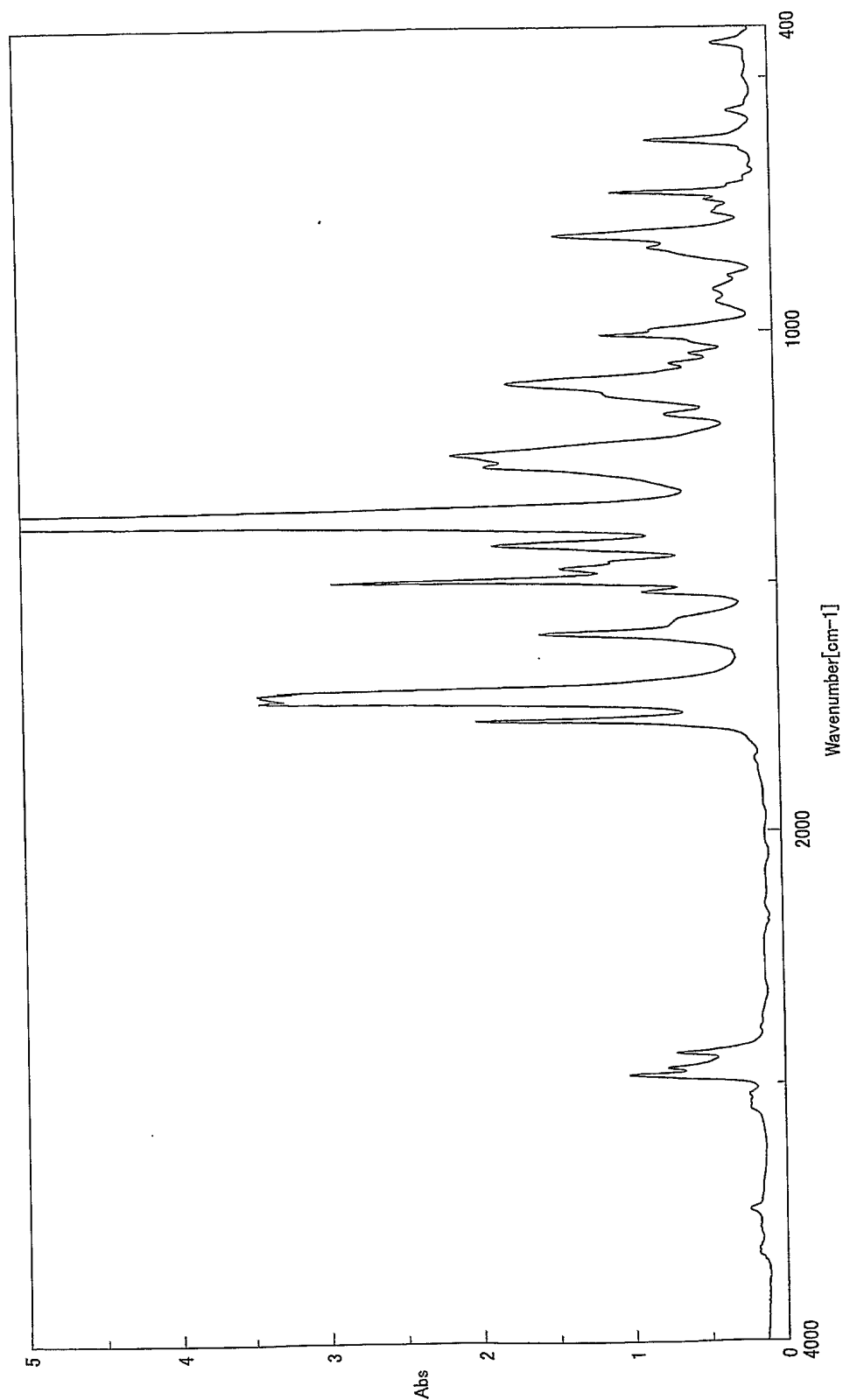
【図 3】



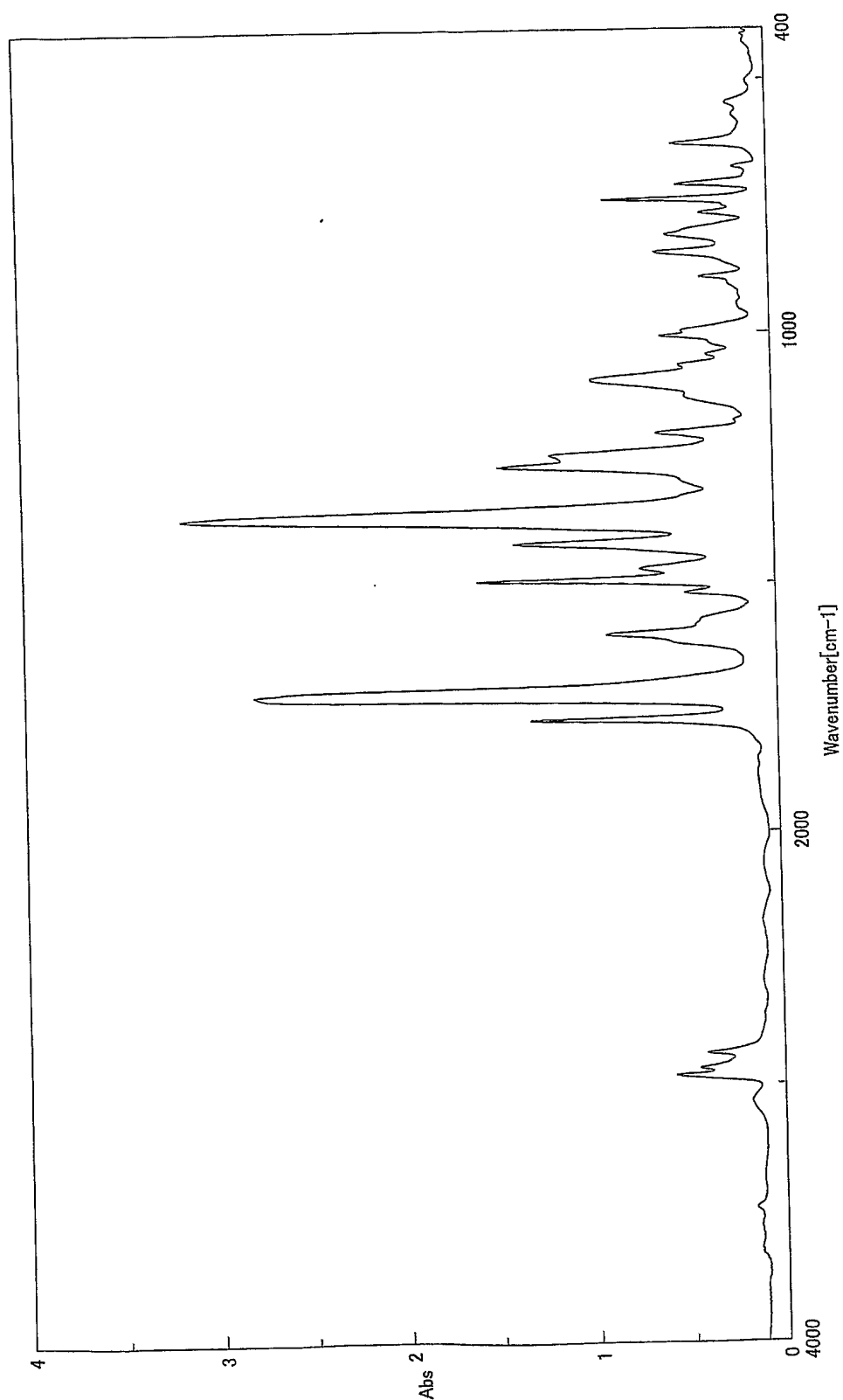
【図 4】



【図 5】



【図 6】



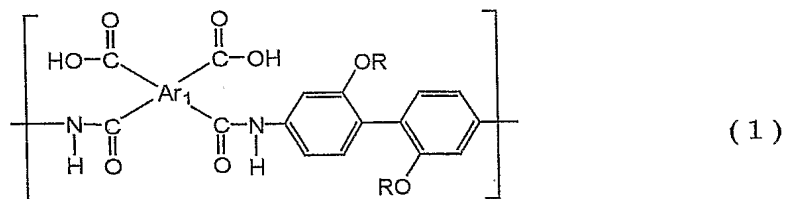
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐熱性、熱的寸法安定性を有し、かつ低吸湿性を実現した芳香族ポリイミド及びその前駆体である芳香族ポリアミド酸を提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される構造単位を有する芳香族ポリアミド酸及びこれをイミド化して得られる芳香族ポリイミドである。この芳香族ポリアミド酸又は芳香族ポリイミドは、他の構造単位を有する共重合型の芳香族ポリアミド酸又は芳香族ポリイミドであることができる。

【化1】



(式中Ar₁は芳香環を1個以上有するテトラカルボン酸から生じる4価の有機基であり、Rは炭素数2～6の炭化水素である。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 4 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 4 4]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号

氏 名

新日鐵化学株式会社